

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>B05D 7/00, C09D 183/06</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/35599</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09789		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1999 (10.12.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 57 316.2 11. Dezember 1998 (11.12.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, D-66123 Saarbrücken (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): DITTFURTH, Caro la [DE/DE]; Hanna-Kirchner-Strasse 2, D-66123 Saarbrücken (DE). SEPEUR, Stefan [DE/DE]; Kirchstrasse 22, D-66787 Wadgassen-Schaffhausen (DE). WINKLER, Ralf-Peter [DE/DE]; Sittersweg 36, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).		
(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		

(54) Title: POWDER-COATED SUBSTRATES WITH TOP COAT BASED ON SILANES CONTAINING EPOXIDE GROUPS

(54) Bezeichnung: PULVERLACKIERTE SUBSTRATE MIT EINEM DECKLACK AUF BASIS EPOXIDGRUPPENHALTIGER  
SILANE

## (57) Abstract

The invention relates to powder-coated substrates which on a surface coated with a powder-coating have a scratch- and abrasion-resistant top coat made of a lacquer consisting of: a) condensates on the basis of hydrolysable silanes with at least one non-hydrolysable substituent, where the hydrolysable silanes have an epoxide group on at least one non-hydrolysable substituent; b) a curing catalyst taken from the Lewis bases and titanium, zirconium or aluminium alcoholates; c) nanoscale inorganic solid particles having a particle size of between 1 and 100 nm; and d) at least one organic monomer, oligomer or polymer with at least one epoxide group.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft pulverlackierte Substrate, die auf einer mit einem Pulverlack beschichteten Oberfläche eine kratz- und abriebbeständige Deckschicht aus einem Lack aufweisen, welcher umfasst: a) Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweisen; b) einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium; c) nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und d) mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasiliens	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

PULVERLACKIERTE SUBSTRATE MIT EINEM DECKLACK AUF BASIS  
EPOXIDGRUPPENHALTIGER SILANE

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft pulverlackierte Substrate mit einer kratz- und abriebbeständigen Deckschicht aus einem Lack, welcher Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe umfaßt, und Verfahren zur Herstellung der pulverlackierten Substrate.
- 10 Aus dem Stand der Technik sind die Vorteile von Pulverlacken zur Beschichtung von Oberflächen bekannt, wie z. B. sehr gute Haftung auf Metalloberflächen, Korrosionsschutz für Metalloberflächen und einfache Verarbeitbarkeit. Ein hohes Interesse besteht jedoch an Verbesserungen hinsichtlich der Schichtmorphologie (Erhöhung der Glätte und Gleichmäßigkeit, Senkung der Schichtdicke) und an der Erhöhung der Oberflächenhärté und Abriebbeständigkeit. Im Bereich der Acrylat-Pulverlacke sind mehrere Verfahren bekannt, um die pulverlackierte Oberfläche mit einem naßchemisch aufgebrachten Überzug auf Basis organisch-anorganischer Copolymeren zu versehen.
- 15
- 20 JP-A-04318088 beschreibt ein Methacryloxypropyltrimethoxysilan-Styrol-Copolymer zur Beschichtung von mit einem Acrylat-Pulverlack beschichteten Oberflächen. Die transparenten, 20-30 µm dicken Überzüge sollen eine gute Säure- und Kratzbeständigkeit aufweisen.
- 25 JP-A-06039349 beschreibt ein Beschichtungsmaterial auf der Basis von Polymerisationsprodukten von hydrolysierbaren Silanen mit Methacryloyloxy-propyl-Substituent, weiteren hydrolysierbaren Silanen, Acrylat, Methacrylat und Epoxymethacrylat sowie dem Härtungskatalysator Aluminium-tris(acetyl-acetonat).
- 30
- 35 Es ist bekannt, daß im wesentlichen anorganische Überzüge, das heißt Überzüge auf Basis anorganischer Komponenten, häufig gute Oberflächenhärté und Abriebbeständigkeit aufweisen. Aufgrund ihrer hohen Härte sind anorganische Überzüge aber spröder als im wesentlichen organische Überzüge,

das heißt Überzüge auf Basis organischer Komponenten, so daß es zu Rißbildungen kommen kann. Insbesondere sind anorganische Überzüge spröder als organische Pulverlack-Überzüge, so daß es bei der thermischen Härtung bei Temperaturen nahe der Vernetzungstemperatur des Pulverlacks und bei 5 Temperaturwechselbelastungen des Beschichtungsverbunds zur Rißbildung kommen kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, auf pulverlackierten Oberflächen eine dünne, abriebbeständige Schicht aufzutragen, 10 ohne daß Rißbildung und Sprödigkeit bei Temperaturbelastung auftreten.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen pulverlackierten Substrate gelöst, die auf einer mit einem Pulverlack beschichteten Oberfläche eine kratz- und abriebbeständige Deckschicht aus einem Lack aufweisen, welcher umfaßt:

- 15 a) Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweisen;
- 20 b) einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium;
- c) nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und
- d) mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens 25 einer Epoxidgruppe.

Weiter stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats bereit, bei dem man auf ein gegebenfalls vorbeschichtetes Substrat einen Pulverlack aufbringt und härtet, und darauf einen Decklack aufträgt und 30 härtet, welcher die vorstehend genannten Komponenten a) bis d) umfaßt.

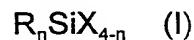
Erfundungsgemäß werden überraschenderweise dünne, hochabriebbeständige Beschichtungen erhalten, die besonders gut auf pulverlackierten Oberflächen haften, in ihrer Flexibilität dem Pulverlack sehr gut angepaßt sind und dadurch 35 eine deutlich verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit (keine Rißbildung bei

Herstellung und Anwendung) aufweisen und außerdem eine sehr gute Kratzfestigkeit bzw. Oberflächenhärte und Abriebbeständigkeit zeigen.

Gegenüber dem Stand der Technik ist das erfindungsgemäße Verfahren einfacher durchzuführen, da es keine aufwendige Herstellung von Copolymeren bzw. Polymerisationsprodukten hydrolysierter Silane mit organischen Monomeren oder Oligomeren vor dem Lackauftrag erfordert, so daß wesentlich dünnere Schichten gebildet können, welche die vorstehend genannten Vorteile aufweisen.

Bei den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweisen, handelt es sich um eine oder mehrere Siliciumverbindungen, die über 1 bis 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3, hydrolysierbare Reste und 1, 2 oder 3, vorzugsweise einen, nicht hydrolysierbaren Rest verfügt. Mindestens einer der nicht hydrolysierbaren Reste verfügt über mindestens einen Epoxidring.

Beispielsweise handelt es sich bei den Silanen der Komponente a) um Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



worin n = 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 ist, X gleich oder verschieden sein kann und ein Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C<sub>1-4</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl) ist, und R gleich oder verschieden sein und ein nicht hydrolysierbarer Rest ist, wobei mindestens ein Rest R eine Epoxidgruppe aufweist.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste X sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy. Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste R ohne Epoxidring sind Alkyl, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl (wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und

Butenyl), Alkinyl (insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Auch Methacryl- und 5 Methacryloxypropylreste verdienen in diesem Zusammenhang als Reste R Erwähnung.

Beispiele für nicht hydrolysierbare Reste R mit Epoxidring sind insbesondere solche, die über eine Glycidyl- bzw. Glycidyloxygruppe verfügen. Diese können 10 über eine Alkylengruppe, z. B. ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, mit dem Siliciumatom verknüpft sein. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare hydrolysierbare Silane können z.B. der EP-A-195493 entnommen werden.

15 Erfindungsgemäß besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane sind diejenigen der allgemeinen Formel (II):



in welcher die Reste X, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise identisch), für eine hydrolysierbare Gruppe, beispielsweise eine der vorstehend für 20 die Formel (I) beschriebenen Reste X, vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Alkoxy und besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, stehen und R einen Glycidyloxy-(C<sub>1-6</sub>)-alkylen-Rest darstellt. Wegen der leichten Zugänglichkeit wird γ-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (im folgenden als GPTS abgekürzt) erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt.

25 Neben den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe können auch andere hydrolysierbare Verbindungen für den Aufbau der anorganischen Matrix eingesetzt werden. Unter anderen hydrolysierbaren Verbindungen werden dabei im folgenden solche verstanden, bei denen es sich nicht um 30 hydrolysierbares Silan mit mindestens einer Epoxidgruppe handelt. Diese anderen Verbindungen enthalten ebenfalls ein anorganisches Element mit daran gebundenen hydrolysierbaren Substituenten.

35 Es können eine oder mehrere andere hydrolysierbare Verbindungen zusammen mit dem oder den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe in

der Komponente a) eingesetzt werden, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, und insbesondere 60 Mol-% bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, bevorzugt nicht übersteigt. Bevorzugt sind mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 5 20 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen die anderen hydrolysierbaren Verbindungen, die von der bzw. den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten verschieden sind.

- 10 Als andere hydrolysierbare Verbindungen kommen beispielsweise hydrolysierbare Verbindungen von Elementen in Frage, die aus der dritten und vierten Hauptgruppe (insbesondere B, Al, Ga, Si, Ge und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta) ausgewählt sind. Es können jedoch auch andere Metallverbindungen zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zn, Mo und W. Besonders bevorzugt handelt es sich um hydrolysierbare Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V, die mit der bzw. den hydrolysierbaren Silanen gemäß Komponente a) hydrolysiert werden.
- 15 20 Alle diese Verbindungen enthalten hydrolysierbare Gruppen. Als Beispiele kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für X verwiesen werden. Die Verbindungen können auch neben den hydrolysierbaren Gruppen nicht hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Dies ist aber außer für Si nicht bevorzugt. Als Beispiele kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für R verwiesen werden mit der Maßgabe, daß R keine Epoxy-haltige Gruppe ist. Für die einsetzbaren Silane kann mit der vorstehend genannten Maßgabe zum Beispiel auf die allgemeine Formel (I) verwiesen werden, wobei n auch 0 sein kann. Konkrete Beispiele für diese anderen hydrolysierbaren Verbindungen sind:
- 25 30  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{O}-\text{n-}\text{C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{Si}(\text{OOCC}_3\text{H})_4$ ,  $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$
- 35  $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,

- $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-\text{Si}(\text{OOCH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO-C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO-C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,
- 5  $\text{Al}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-sek-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  
 $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti(2-ethylhexoxy)}_4$ ;
- 10  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  
 $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr(2-ethylhexoxy)}_4$ , sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste  
aufweisen, wie z.B.  $\beta$ -Diketon und Methacryl-Reste,
- 15  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,
- 20  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

Wie ersichtlich, können diese Verbindungen (insbesondere die Siliciumverbindungen) auch über nicht hydrolysierbare Reste verfügen, die eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifach-Bindung aufweisen. Werden derartige Verbindungen zusammen mit der Siliciumverbindung der Komponente a) eingesetzt, können in die Zusammensetzung zusätzlich auch (vorzugsweise Hydroxylgruppen-haltige) ungesättigte Monomere, wie z.B. (Meth)acrylate, einverleibt werden. Bei der thermischen oder photochemisch induzierten Härtung der entsprechenden Zusammensetzungen findet dann zusätzlich zum Aufbau der organisch modifizierten anorganischen Matrix eine Polymerisation der Spezies mit ungesättigten Bindungen statt, wodurch die Vernetzungsdichte und somit auch die Härte der entsprechenden Überzüge zunimmt.

25 Außerdem können zusätzlich oder allein als andere hydrolysierbare Verbindungen beispielsweise ein oder mehrere hydrolysierbare Siliciumverbindungen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die gegebenenfalls durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind, einverleibt werden. Als 30 hydrolysierbare Gruppen können dabei z. B. solche eingesetzt werden, wie sie in Formel (I) für X angegeben sind. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, daß dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und oleophobe (schmutzabweisende) Eigenschaften verliehen werden.

Die in dem Deckschichtlack zusätzlich einsetzbaren hydrolysierbaren fluorierten Silane sind solche, die über mindestens einen nicht-hydrolysierbaren Rest verfügen, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die gegebenenfalls durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind. Derartige Silane werden in der DE 41 18 184 detailliert beschrieben. Konkrete Beispiele hierfür sind die folgenden:

- 5                   C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiY<sub>3</sub>  
10                  n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiY<sub>3</sub>  
                     n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiY<sub>3</sub>  
                     n-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiY<sub>3</sub>  
                     (Y = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder Cl)  
                     i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)  
                     n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)  
15                  n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Diese fluorierten Silane werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen (Komponente a) und die anderen 20 hydrolysierbaren Verbindungen) und der Komponenten b) bis d), eingesetzt.

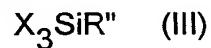
Die hydrolysierbaren Silane gemäß Komponente a) sowie gegebenenfalls die anderen hydrolysierbaren Verbindungen werden zusammen z. B. in einer Menge von 40 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren 25 Verbindungen und der Komponenten b) bis d) eingesetzt.

Der Lack für die Deckschicht umfaßt ferner einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium. Dieser Härtungskatalysator wirkt insbesondere als Katalysator für die 30 Epoxid-Epoxid- bzw. Polyol-Epoxid-Vernetzung. Der Härtungskatalysator wird in den entsprechenden Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Mol pro Mol Epoxidgruppe der hydrolysierbaren Silane gemäß

Komponente a) eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen im Bereich von 0,02 bis 0,4 und insbesondere 0,05 bis 0,3 Mol Härtungskatalysator pro Mol Epoxidgruppe.

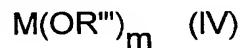
Als Härtungskatalysator kann z. B. eine Lewis-Base eingesetzt werden. Bei der 5 Lewis-Base handelt es sich vorzugsweise um eine Stickstoffverbindung. Derartige Stickstoffverbindungen können z.B. ausgewählt werden aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen und Ammoniak (vorzugsweise als wäßrige Lösung). Konkrete Beispiele hierfür sind 1-Methylimidazol, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders 10 bevorzugt unter diesen Verbindungen ist 1-Methylimidazol.

Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Lewis-Basen, die erfindungsgemäß 15 eingesetzt werden können, sind hydrolysierbare Silane, die über mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest verfügen, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt. Derartige Silane können zusammen mit der oder den hydrolysierbaren Silanen gemäß Komponente a) hydrolysiert werden und stellen dann eine in das organisch modifizierte anorganische Netzwerk eingebaute Lewis-Base dar. Bevorzugte Stickstoff-haltige Siliciumverbindungen sind 20 solche der allgemeinen Formel (III):



worin die Reste X wie im Falle der allgemeinen Formel (I) oben definiert sind, und R'' für einen nicht hydrolysierbaren, an Si gebundenen Rest steht, der mindestens 25 eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt. Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxyssilan, N-[N'-(2'-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-amino-propyltrimethoxysilan und N-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-4,5-dihydroimidazol.

30 Anstelle oder zusätzlich zu der Lewis-Base kann als Härtungskatalysator ein Alkoholat von Ti, Zr oder Al eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich um ein solches der allgemeinen Formel (IV)



worin M für Ti, Zr oder Al steht, R'' eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4

Kohlenstoffatomen (Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl) oder eine Alkylenoxyalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowohl für die Alkylen- als auch die Alkyleinheit (z. B. Methylen, Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen für die 5 Alkyleneinheit und die vorstehend für die Alkylgruppe genannten Beispiele für die Alkyleinheit) darstellt und n 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist. Bevorzugte Härzungskatalysatoren sind  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (Aluminiumtributoxyethanolat), wobei die Butylgruppe vorzugsweise eine n-Butylgruppe ist, Aluminium-sek.-butylat und Mischungen von Aluminiumtributoxyethanolat und Aluminium-sek.-butylat.

Der Härzungskatalysator wird z. B. in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d) eingesetzt.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen können aus beliebigen anorganischen Materialien bestehen, insbesondere bestehen sie jedoch aus Metallen oder Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 15  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$ ; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B.  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Seleniden (z.B.  $\text{GaSe}$ ,  $\text{CdSe}$  und  $\text{ZnSe}$ ) und Telluriden (z.B.  $\text{ZnTe}$  oder  $\text{CdTe}$ ), Halogeniden wie  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Agl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{PbI}_2$ ; Carbiden wie  $\text{CdC}_2$  oder  $\text{SiC}$ ; Arseniden wie  $\text{AlAs}$ ,  $\text{GaAs}$  und  $\text{GeAs}$ ; Antimoniden wie  $\text{InSb}$ ; Nitriden wie  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 20 und  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ ; Phosphiden wie  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  und  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. 25 solchen mit Perowskitstruktur wie  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{PbTiO}_3$ ). Es kann eine Art von nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen oder eine Mischung verschiedener nanoskaliger anorganischer Feststoff-Teilchen eingesetzt werden.

Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen handelt es sich bevorzugt um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Al, B, 30 Ti und Zr. Bevorzugte teilchenförmige Materialien sind Böhmit,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  sowie Titannitrid. Besonders bevorzugt werden nanoskalige Böhmitteilchen.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen sind in Form von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Außerdem kann hierzu auf die unten angegebenen Herstellungsbeispiele verwiesen werden. Das Prinzip der  
5 Stabilisierung von nanoskaligem Titannitrid mittels Guanidinpropionsäure ist z.B. in der DE 43 34 639 beschrieben.

Die Variation der nanoskaligen Teilchen geht in der Regel mit einer Variation des Brechwerts der entsprechenden Materialien einher. So führt z.B. der Ersatz von  
10 Böhmit-Teilchen durch ZrO<sub>2</sub>- bzw. TiO<sub>2</sub>-Teilchen zu Materialien mit höheren Brechwerten, wobei sich der Brechwert nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung additiv aus dem Volumen der hochbrechenden Komponente und der Matrix ergibt.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen besitzen im allgemeinen eine  
15 Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet.

20 Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen können, insbesondere wenn auf sehr gute hochkratzfeste Eigenschaften Wert gelegt wird, in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d), eingesetzt werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen im Bereich von 1 bis  
25 40, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d).

Es können auch nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen eingesetzt werden, die mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen  
30 Oberflächengruppen versehen sind. Solche polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Nanopartikel und ihre Herstellung sind z.B. in der DE 19746885 beschrieben. Es können auch nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen eingesetzt werden, die aufgrund von Lewis-Basen- oder Lewis-Säure-Gruppen auf der Teilchenoberfläche auch als Hydrolyse- und  
35 Härtungskatalysator wirken. Derart modifizierte nanoskalige Feststoff-Teilchen

sind in der PCT/EP98/03846 beschrieben.

Als weitere Komponente enthält der erfindungsgemäß verwendete Deckschichtlack mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Mischungen davon. Bei diesen organischen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit Epoxidgruppen handelt es sich z. B. um an sich bekannte Verbindungen, die nach dem Stand der Technik als Epoxidharze, Gießharze und als Epoxyreaktivverdünner eingesetzt werden. Es kann sich dabei um z. B. um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen, um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Ester oder Ether oder Mischungen davon, z. B. auf Basis von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Propylenglycol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Pentaerythrit, Bisphenol A, Bisphenol F oder Glycerin, jeweils als Monomere, Oligomere oder Polymere, handeln, die mindestens eine Epoxidgruppe aufweisen. Sie können auch mehr Epoxidgruppen, im Fall von Monomeren oder Oligomeren z. B. 2 oder 3, aufweisen.

Konkrete Beispiele sind 3,4-Epoxcyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat, 1,4-Butandiolglycidether, Phenylglycidether, o-Kresylglycidether, p-tert.-Butyl-Phenylglycidether, Cyclohexandimethanoldiglycidether, Glycerintriglycidether, Neopentylglykoldiglycidether, Pentaerythritpolyglycidether, 2-Ethyl-Hexylglycidether, 1,6-Hexandioldiglycidether, Polypropylenglykoldi-glycidether, Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A, Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-F, Epoxidharze auf der Basis vom Bisphenol-A/F.

Die eingesetzbaren Epoxidharze weisen bevorzugt ein Epoxidäquivalentgewicht von 130 bis 455 g/Äquivalent auf und sind vorzugsweise flüssig mit einer Viskosität von 1,2 bis 12.000 mPas bei 25°C.

Als organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe können z. B. frei erhältliche Handelsprodukte, wie die Produkte Ruetapox® (Fa. Bakelite AG), die Produkte Polypox R® (Fa. U. Prümmer Polymer-Chemie GmbH), die Produkte Araldit® GY 257, Araldit® GY 266, Araldit GY 179, Araldit® PY 309, Araldit® DY 3601, Araldit® CIBA, Araldit® GY

285 (Fa. Carl Roth und Fa. Ciba-Geigy) und die Produkte CyraCure® Resin UVR 6128, CyraCure® Resin UVR 6110 (Fa. Union Carbide) verwendet werden.

Das organische Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe wird z. B. in einer Menge von 6 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d) eingesetzt.

Zur Bildung der Kondensate a) werden die hydrolysierbaren Silane mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit mindestens einer Epoxidgruppe, gegebenfalls, falls diese eingesetzt werden, zusammen mit den vorstehend beschriebenen anderen hydrolysierbaren Verbindungen, hydrolysiert. Dabei wird vorzugsweise unter Verwendung eines Katalysators hydrolysiert. Bevorzugt werden Katalysatoren, die nicht gleichzeitig Kondensationskatalysatoren für die Epoxid-Epoxid-Vernetzung sind. Ein bevorzugter saurer Katalysator ist wäßrige HCl. Dabei wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, daß pro Mol hydrolysierbarem Rest 0,5 bis 4,0 Mol  $H_2O$  verwendet wird. Die Hydrolyse wird beispielsweise bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Hydrolyse treten auch Kondensationsreaktionen zwischen den hydrolysierbaren Verbindungen auf, wobei Kondensate entstehen. Der Kondensationsgrad hängt von den Reaktionsparametern ab, so daß der Fachmann durch Einstellung dieser Parameter den Kondensationsgrad nach Bedarf einstellen kann. Im allgemeinen wird so gearbeitet, daß vor Zugabe der restlichen Komponenten b) bis c) zwar schon teilweise Kondensation stattgefunden hat, es aber noch nicht zur vollständigen Kondensation gekommen ist, so daß man auch von Vorkondensaten sprechen kann. Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen (Komponente c)) können aber auch schon vor der Hydrolyse zu den hydrolysierbaren Silanen und gegebenfalls der anderen hydrolysierbaren Verbindungen zugegeben werden. Vorzugsweise werden die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen als Suspension in dem bevorzugten Katalysator, wäßrige HCl, zugegeben.

Nach der Hydrolyse und teilweisen Kondensation schließt sich dann die Zugabe der anderen Komponenten in beliebiger Reihenfolge an. Wie gesagt, kann die

Hydrolyse aber z.B. auch in Gegenwart der nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen erfolgen.

Werden neben den relativ reaktionsträgen Siliciumverbindungen auch reaktionsfähigere andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt, wie z.B. solche von Ti, Zr und Al, empfiehlt es sich, das Wasser schrittweise und/oder unter Eiskühlung zuzugeben und/oder Verbindungen einzusetzen, die aufgrund von Komplexierung reaktionsträger gemacht wurden (wie z.B. im Falle von  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ).

Zwecks Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können diesen gegebenenfalls inerte Lösungsmittel auf irgendeiner Stufe der Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um bei Raumtemperatur flüssige Alkohole und/oder Alkoholether, z. B.  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkohole, die im übrigen auch bei der Hydrolyse der bevorzugt eingesetzten Alkoxide der betreffenden Elemente entstehen, oder Monoether von Diolen wie Ethylenglycol oder Propylenglycol mit  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen.

Weiter kann der Lack für die Deckschicht weitere Additive enthalten. Dabei handelt es sich um die üblichen Additive, wie z.B. Färbemittel, Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Amine (HALS), Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren (wenn eine photochemische Härtung der Zusammensetzung beabsichtigt ist) und thermische Polymerisationskatalysatoren.

Bei dem zu beschichteten Substrat kann es sich z. B. um ein Substrat aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik handeln. Bevorzugt handelt es sich um ein Substrat aus Metall. Das Substrat kann vorbehandelt sein, z. B. durch eine Phosphatierung. Gegebenenfalls ist das Substrat bereits mit üblichen Grundierungen oder Beschichtungen versehen.

Auf das Substrat wird ein Pulverlack aufgebracht. Bei einem Pulverlack handelt es sich um einen in Pulverform aufgetragenen Lack, dessen filmbildende Phase aus Bindemittel, gegebenenfalls Pigmenten, gegebenenfalls Füllstoffen und gegebenenfalls Additiven besteht und der nach dem Einbrennen einen Lackfilm

bildet. Bei dem eingesetzten Pulverlack kann es sich um jeden nach dem Stand der Technik bekannten Pulverlack handeln. Für duromere Lackfilme (thermosetting powder coatings) werden Härter und Bindemittel wie z. B. Epoxide, Polyester, Epoxid-Polyester-Gemische, Polyurethane oder Acrylate 5 eingesetzt. Bei thermoplastischen Pulverlacken werden als Bindemittel z. B. Polyolefine oder PVC eingesetzt.

Der Auftrag des Pulverlacks erfolgt nach den üblichen Verfahren. Anschließend wird aus dem Pulver ein Film auf dem Substrat gebildet, der gehärtet wird. Auf 10 der durch den Pulverlack gebildeten gehärteten Lackschicht wird dann der Lack für die Deckschicht aufgetragen.

Der Auftrag des vorstehend beschriebenen Decklacks auf das pulverlackierte Substrat kann durch Standard-Beschichtungsverfahren, wie z.B. Tauchen, 15 Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprühen und Schleudern, erfolgen.

Gegebenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur (zur teilweisen Entfernung der Lösungsmittel) wird dann eine Härtung (Kondensation) durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Härtung thermisch bei Temperaturen im 20 Bereich von 50 bis 300°C, bevorzugt bei 70 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt bei 90 bis 180°C, gegebenenfalls unter verminderter Druck.

Durch die erfindungsgemäß eingesetzten Deckschichtlacke können für die Deckschicht Schichtdicken von z.B. 1 bis 30 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm und 25 insbesondere 3 bis 10 µm, erhalten werden.

Die Beschichtungen können, falls gewünscht, hohe Transparenz aufweisen und zeichnen sich daneben auch durch eine hohe Kratzfestigkeit, Langzeit-hydrophiles Verhalten (bedingt durch die sauer katalysierte Hydrolyse) und 30 schmutzabweisende Eigenschaften (bei zusätzlicher Verwendung von fluorierten Silanen) aus.

Werden der Zusammensetzung des Lacks für die Deckschicht bestimmte Tenside zugegeben, erhält man bezüglich der (Langzeit-)Hydrophilie eine Verbesserung. Werden der Zusammensetzung des Lacks für die Deckschicht bestimmte aromatische Polyole zugegeben, erhält man Beschichtungen, die besonders 35

korrosionsinhibierend sind. Hinsichtlich geeigneter Tenside und aromatischer Polyole sei auf die WO 95/13326 verwiesen.

Desweiteren wurde überraschenderweise festgestellt, daß durch den Einsatz der organischen Monomere, Oligomere und/oder Polymere mit mindestens einer Epoxidgruppe keine nachteilige Versprödung, sondern im Gegensatz dazu eine vorteilhafte Flexibilisierung ohne negative Beeinträchtigung der Kratz- und Abriebbeständigkeit oder der Säurebeständigkeit erhalten werden kann. Es entstehen gut haftende Decklackschichten, die in ihrer Flexibilität dem Pulverlack sehr gut angepaßt sind und dadurch eine deutlich verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit (keine Rißbildung bei Herstellung und Anwendung) aufweisen. Durch den Decklacküberzug werden Unebenheiten der Pulverlackoberfläche (Orangenhaut) ausgeglichen und die beschichteten Gegenstände erhalten ein ansprechenderes Erscheinungsbild.

Die erfindungsgemäß verwendeten Decklacke eignen sich somit hervorragend zur Beschichtung von pulverlackierten Substraten. Sie eignen sich beispielweise insbesondere zur Beschichtung von pulverlackierten Oberflächen bzw. Gehäusen, insbesondere Metallgehäusen, von Industriegeräten oder pulverlackierten Oberflächen von Einrichtungsgegenständen, Eisenwaren und Fortbewegungsmitteln.

Beispiele für pulverlackierte Oberflächen bzw. Gehäuse, insbesondere Metallgehäuse, von Industriegeräten sind Industrieöfen, Schaltschränke, Computer und Fertigungsanlagen. Beispiele für pulverlackierte Oberflächen von Einrichtungsgegenständen sind Oberflächen von Regalen, Schränken, Stühlen und Tischen. Beispiele für pulverlackierte Oberflächen von Eisenwaren sind Oberflächen von Rahmen von Fenstern und Türen, Armaturen, Beschläge, Geländer und Pfosten. Beispiele für pulverlackierte Oberflächen von Fortbewegungsmitteln sind Oberflächen von Rahmen von Fahrrädern, Mopeds und Motorrädern, Karosserieteile und Felgen von Kraftfahrzeugen.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne deren Umfang jedoch zu beschränken.

**Beispiel 1:****a) Herstellung eines Böhmitsols:**

5 12,82 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.% Essigsäure) Böhmitpulver wurden mit 104,62 0.1n HCl versetzt. Durch anschließende Ultraschallbehandlung (20 Minuten) entstand eine transparente, farblose Lösung, die direkt zur Herstellung des Beschichtungssols weiterverwendet wurde.

**10 b) Herstellung des Beschichtungssols**

Eine Mischung aus 118,17 g GPTS und 62,50 g Tetraethoxysilan (TEOS) wurde mit 24,3 g des obigen Böhmitsols versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 18,93 g  
15 Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Das resultierende Sol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Eiskühlung mit 93,14 g des obigen Böhmitsols und 79,30 g Butoxyethanol versetzt. Die Topfzeit betrug mehrere Monate bei Lagerung bei 4 °C.

**20 c) Herstellung der Beschichtung**

Das Beschichtungssol wurde durch Spincoating auf mit Pulverlack beschichtete Bleche aufgetragen. Die Viskosität des Materials wurde dabei durch die Zugabe von 1-Butanol an den Verarbeitungsprozeß angepaßt. Die Platten wurden 5 min  
25 bei 25 °C abgelüftet und 30 min bei 160 °C gehärtet.

**d) Charakterisierung**

Erhalten wurde eine rissige, transparente Beschichtung von 6 µm Dicke auf der  
30 pulverlackierten Oberfläche. Die weiteren Eigenschaften sind in Tabelle 1 Spalte 3 zusammengefaßt.

**Beispiel 2:**

## a) Herstellung des Böhmitsols:

5 12,82 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.% Essigsäure) Böhmitpulver wurden mit 104,62 0.1n HCl versetzt. Durch anschließende Ultraschallbehandlung (20 Minuten) entstand eine transparente, farblose Lösung, die direkt zur Herstellung des Beschichtungssols weiterverwendet wurde.

## 10 b) Herstellung des Beschichtungssols

Eine Mischung aus 118,17 g GPTS und 62,50 g TEOS wurde mit 24,3 g des obigen Böhmitsols versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 18,93 g 15 Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Das resultierende Sol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Eiskühlung mit 93,14 g des obigen Böhmitsols und 79,30 g Butoxyethanol versetzt. Die Topfzeit betrug mehrere Monate bei Lagerung bei 4 °C.

## 20 c) Herstellung der Beschichtung

In 396,34 g des Beschichtungssols wurden 80,0 g 3,4-Epoxyhexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat unter Rühren gelöst. Das Beschichtungssol wurde durch Spincoating auf mit Pulverlack beschichtete 25 Bleche aufgetragen. Die Viskosität des Materials wurde dabei durch die Zugabe von 1-Butanol an den Verarbeitungsprozeß angepaßt. Die Platten wurden 5 min bei 25 °C abgelüftet und 30 min bei 160 °C gehärtet.

## d) Charakterisierung

30 Erhalten wurde eine rißfreie, transparente Beschichtung von 6 µm Dicke auf der pulverlackierten Oberfläche. Die weiteren Eigenschaften sind in Tabelle 1 Spalte 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Eigenschaften unbeschichteter und beschichteter Substrate

<b>Prüfung</b>	<b>Unbeschichtetes Substrat (Pulverlack-Oberfläche)</b>	<b>Nach Beispiel 1 beschichtetes Substrat</b>	<b>Nach Beispiel 2 beschichtetes Substrat</b>
Aussehen <sup>1</sup> nach der Aushärtung	keine Risse	Risse	keine Risse
Haftung <sup>2</sup>	0/0	entfällt wg. Risse	0/0
Temperaturwechsel beständigkeit <sup>3</sup>	>12	entfällt wg. Risse	5
Abrieb <sup>4</sup>	18	entfällt wg. Risse	4
Säurestabilität <sup>5</sup>	keine Schäden	entfällt wg. Risse	keine Schäden
Backofenspray <sup>6</sup>	keine Schäden	entfällt wg. Risse	keine Schäden

<sup>1</sup>Aussehen: Sichtbarkeit von Rissen bei Vergrößerungen 1x bis 40x

<sup>2</sup>Haftung: Gitterschnitt, Tapetest (0=bester Wert)

<sup>3</sup>Temperaturwechsel: 1 Zyklus = 10 min 200°C dann 10 min Abkühlen auf RT  
Zyklenzahl bis zur Sichtbarkeit von Rissen bei  
Vergrößerungen 1x bis 40x

<sup>4</sup>Abrieb: Taber Abraser, 1000 Zyklen, 500g Last, CS 10F Räder  
Masseverlust in mg/1000 Zyklen

<sup>5</sup>Säurestabilität: 30 min Einwirkung von Essigessenz (braun) bei RT und  
50°C, Visuelle Bewertung auf Schäden an der  
Beschichtung

<sup>6</sup>Backofenspray: 30 min Einwirkung von Backofenspray bei RT und 50°C,  
Visuelle Bewertung auf Schäden an der Beschichtung

PATENTANSPRÜCHE

1. Pulverlackierte Substrate, die auf einer mit einem Pulverlack beschichteten Oberfläche eine kratz- und abriebbeständige Deckschicht aus einem Lack aufweisen, welcher umfaßt:

- 5 a) Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine 10 Epoxidgruppe aufweisen;
- b) einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium;
- c) nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und
- 15 d) mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe.

2. Pulverlackierte Substrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) Aluminiumtributoxyethanolat, Aluminium-sek.-butylat oder 20 eine Mischung beider ist.

3. Pulverlackierte Substrate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierbare Silan mit Epoxidgruppe eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



in welcher die Reste X, gleich oder verschieden voneinander, für eine hydrolysierbare Gruppe stehen und R einen Glycidyloxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylen-Rest darstellt.

30 4. Pulverlackierte Substrate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierbare Silan mit Epoxidgruppe Glycidoxypolytrimethoxysilan und/oder Glycidoxypolytriethoxysilan ist.

5. Pulverlackierte Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen Oxide, Oxidhydrate, Nitride und/oder Carbide von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W sind.

5

6. Pulverlackierte Substrate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen Böhmit-Teilchen sind.

10 7. Pulverlackierte Substrate nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Silane mit mindestens einer Epoxidgruppe von Komponente a) zusammen mit einer oder mehreren anderen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V hydrolysiert und kondensiert worden sind, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, nicht übersteigt.

15

8. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat einen Pulverlack aufträgt und härtet, und darauf einen Decklack aufträgt und härtet, welcher umfaßt:

20

- a) Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei zumindest ein Teil der hydrolysierbaren Silane an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist;
- b) einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium;
- c) nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und
- d) mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens eine Epoxidgruppe.

25

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/09789

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B05D7/00 C09D183/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B05D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 262 (C-1201), 19 May 1994 (1994-05-19) & JP 06 039349 A (KANSAI PAINT CO LTD), 15 February 1994 (1994-02-15) cited in the application abstract ---	1
Y	DE 43 38 361 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 11 May 1995 (1995-05-11) claims 1-19 page 7, line 10 - line 14 ---	1
P,A	DE 197 37 475 A (INST NEUE MATERIALIEN ;BAYER AG (DE)) 4 March 1999 (1999-03-04) claim 1 ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

16 March 2000

31/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.

PCT/EP 99/09789

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 252 399 A (HIRATA SEIJI ET AL) 12 October 1993 (1993-10-12) claim 1 -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 99/09789

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 06039349 A	15-02-1994	NONE			
DE 4338361 A	11-05-1995	CN	1138345 A		18-12-1996
		WO	9513326 A		18-05-1995
		EP	0728164 A		28-08-1996
		JP	9505089 T		20-05-1997
		US	6008285 A		28-12-1999
DE 19737475 A	04-03-1999	AU	9343198 A		22-03-1999
		WO	9911725 A		11-03-1999
US 5252399 A	12-10-1993	JP	5209140 A		20-08-1993
		JP	2677473 B		17-11-1997
		JP	5202319 A		10-08-1993
		JP	5209141 A		20-08-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/09789

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B05D7/00 C09D183/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 B05D C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 262 (C-1201), 19. Mai 1994 (1994-05-19) & JP 06 039349 A (KANSAI PAINT CO LTD), 15. Februar 1994 (1994-02-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1
Y	DE 43 38 361 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 11. Mai 1995 (1995-05-11) Ansprüche 1-19 Seite 7, Zeile 10 - Zeile 14 ---	1
P,A	DE 197 37 475 A (INST NEUE MATERIALIEN ;BAYER AG (DE)) 4. März 1999 (1999-03-04) Anspruch 1 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipielle oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Anmeldedatum des Internationalen Rechercheberichts

16. März 2000

31/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/09789
---

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 252 399 A (HIRATA SEIJI ET AL) 12. Oktober 1993 (1993-10-12) Anspruch 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 99/09789**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 06039349 A	15-02-1994	<b>KEINE</b>		
DE 4338361 A	11-05-1995	CN WO EP JP US	1138345 A 9513326 A 0728164 A 9505089 T 6008285 A	18-12-1996 18-05-1995 28-08-1996 20-05-1997 28-12-1999
DE 19737475 A	04-03-1999	AU WO	9343198 A 9911725 A	22-03-1999 11-03-1999
US 5252399 A	12-10-1993	JP JP JP JP	5209140 A 2677473 B 5202319 A 5209141 A	20-08-1993 17-11-1997 10-08-1993 20-08-1993